第27卷 第4期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.4
2015年7月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jul. 2015

经验交流

湿法脱硫烟囱腐蚀治理的ACCP法研究

刘 爽 韩留红 张 磊 林 斌 林泽泉 高玉柱

苏州热工研究院有限公司 苏州 215004

摘要: 火电厂湿法脱硫烟囱腐蚀问题严重,目前国内外并无可靠、经济的解决方法。耐酸胶泥与阴极保护联合保护法 (简称ACCP法) 作为新技术,可以有效解决这一难题,还可实时监测钢内筒或钢筋混凝土筒的腐蚀状况,定量评估腐蚀防护效果,且经济性好,适用性强,前景十分广阔。

关键词: 火电 脱硫烟囱 腐蚀 阴极保护 耐酸胶泥

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)04-0405-04

1 前言

我国能源结构以火力发电为主,火电又以燃煤为主,燃烧后的大量硫化物、氮化物对大气环境污染严重。为降低污染,国家发展改革委和国家环保总局联合下文要求我国火电厂强制安装脱硫设施,石灰石与石膏湿法脱硫 (WFGD) 是当今世界应用最多最成熟的工艺。但由于工艺特点,湿法脱硫烟囱的腐蚀问题随之而来,并随着脱硫装置运行时间的增长愈发严重,而目前国内外并无可靠、经济的解决方法。耐酸胶泥与阴极保护联合保护法[1] (简称ACCP) 作为创新技术,将耐酸胶泥烟囱防腐技术与钢筋混凝土阴极保护防腐技术相结合,实施基于耐酸胶泥保护层的外加电流阴极保护,使用网状MMO贵金属氧化物作为阳极、二氧化锰电极作为参比电极,实现对烟囱的钢内筒或钢筋混凝土结构的保护。并配合电位、pH值、Cl-浓度等多功能腐蚀传感器,实时监测钢内筒或钢筋混凝土筒的腐蚀状况,定量评估防腐保护效果,有较好的应用前景。

2 腐蚀机理

烟囱的主要结构型式有单筒式烟囱和套筒式或多管式。近年来,大型火电厂总的趋势是采用多管一砼双筒式烟囱,外筒采用钢筋混凝土结构,内筒根据不同条件采用耐酸砖、钢材、钛合金或耐腐蚀有机材料等。对于火电厂湿烟囱,无论是单筒还是多管式结构,主要考虑的腐蚀类型就是非金属的混凝土腐蚀与金属的钢筋或钢筒腐蚀。

湿法烟气脱硫后,烟气平均温度比未脱硫时降低70 ℃,给火电厂烟囱造成以下问题[2]:出现酸结露,产生内部低温腐蚀;烟流抬升高度受影响,影响烟气排放,硫化物浓度增加;烟囱内正压区范围扩大,导致酸液加速渗入筒壁。

美国电力研究院 (EPRI)、国际工业烟囱协会 (CICIND)、我国相关国标及电力行业标准中,均将湿法脱硫不加烟气换热器 (GGH) 的烟气腐蚀性定为强腐蚀等级,必须予以重视。

从破坏模式看,烟囱混凝土遭受腐蚀危害主要是化学溶蚀和溶胀,主要因素包括H_2SO_4介质与SO_2的作用。H_2SO_4介质对混凝土的腐蚀作用是典型的膨胀作用,其可以直接破坏混凝土内部的组成,生成以$CaSO_4$为主的非凝胶性物质,使混凝土由内向外产生逐层的破坏。另外,由于H_2SO_4的强酸性作用,大量的CaOH被中和,使得内部孔隙水的碱度降低,导致水化硅酸钙和水化铝酸钙分解,从而破坏了混凝土孔隙结构的凝胶体,使其力学性能劣化。而SO_2对混凝土有碳化作用,SO_2气体溶解在混凝土液相中生成H_2SO_3,H_2SO_3离解后生成的H^+中和混凝土中的CaOH,随着SO_2气体不断溶解混凝土不断碳化,最后失去对钢筋的保护作用。

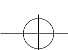
混凝土中的钢筋腐蚀就腐蚀形态而言可分为均匀腐蚀和点蚀两种。根据侵入介质的不同,可分为混凝土中性化引起的腐蚀和Cl^-入侵引起的腐蚀;从腐蚀机理考虑,又可分为宏电池腐蚀、微电池腐蚀及两者的结合。生锈钢筋的体积增大,使其周围的混凝土保护层因胀裂而产生裂缝,裂缝会沿着钢筋扩散,水、空气、CO_2和SO_2也由裂缝直接进入,更加速了混凝土碳化和钢筋锈蚀的速率。

定稿日期: 2014-09-03

作者简介: 刘爽,男,1987年生,工程师

通讯作者: 刘爽,E-mail: ls4403@126.com,研究方向为电厂腐蚀与防护,防腐材料和工艺研发及电化学腐蚀控制与监检测技术

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.237



3 ACCP法描述

3.1 技术概述

目前我国脱硫烟囱所采用的13种防腐方案中有10种方案由于防腐材料本身的质量、施工质量等原因造成烟囱防腐出现过不同程度的损坏现象。国产泡沫玻璃砖、玻璃鳞片、OM涂料及耐酸胶泥砌筑耐砖内筒等出现开裂、冲刷或脱落、酸液渗漏等问题较严重，占烟囱总数的20%及以上。选用镍基合金或钛合金作为钢内筒虽然防腐效果优异，但造价十分昂贵，不适合大规模推广[3]。综合来看，国内现有防腐方案无一做到了普适性、耐久性和经济性的良好统一，仍需优化改进。

耐酸胶泥 (浇注料) 作为防酸腐蚀内衬最常用的方法，具有耐酸性能优异，使用寿命长，不易老化，耐火，价格低廉等优点。但是，传统的耐酸胶泥 (浇注料) 抗温度冲击效果差，容易产生裂缝，不够致密，抗渗性能不良，导致冷凝酸液渗透，腐蚀烟囱基材。施加阴极保护后，对内筒的钢筋或钢筒保护不再依赖隔绝，而依靠阴极保护作用，且阴极保护效果可以实时监测。其次，由于胶泥 (浇注料) 比重较大，为了达到密实效果，大量的使用胶泥 (浇注料)，存在高载荷风险，但施加了阴极保护，可以减小胶泥厚度，由原来的8~10 cm缩减为2 cm左右，载荷变为原来的三分之一。再者，阴极保护的阳极埋设在胶泥 (浇注料) 中，硫酸根离子吸附在阳极附近，减弱了硫铝酸钙的形成，从而降低了膨胀腐蚀。同时阴极保护能改善耐酸胶泥的pH值，抑制了分解性腐蚀。

另外，阴极保护系统配有参比电极，可实时监测烟囱钢基材的电位，定量评估保护效果，使烟囱的防腐不再盲人摸象。两种防腐措施相互补充，使耐酸胶泥 (浇注料) 阴极保护联合保护法成为防腐效果和经济成本综合最优的湿法脱硫烟囱腐蚀防护技术。

ACCP法适用于使用湿法脱硫法作为脱硫设施的，存在严重腐蚀问题的火电厂或其他工业排烟烟囱。烟囱结构应为单筒式钢筋混凝土或钢烟囱、套筒式或多筒式且内筒采用钢内筒或钢筋混凝土筒。内筒为砖内筒的结构不适宜本技术，但可对承重外钢筋混凝土筒或关键部位使用本技术。该技术既可用于旧烟囱防腐改造，也可用于新建烟囱的整体防腐方案。

3.2 应用说明

耐酸胶泥 (浇注料) 的施工参照相关施工或工艺标准。施工现场的温度应介于15~35 ℃，环境空气湿度应低于80%方可施工，如果大于80%，应加排风除湿设施。钢内筒施工前表面应喷砂除锈，混凝土内筒壁则将表面灰尘清扫干净和修整不平部位。在预处理后24 h内应进行胶泥施工，胶泥可采用砌筑或浇注两种形式。胶泥现场配置，配置完后应在30 min内用完。胶泥在施工过程中严禁补加粉料和硅酸钾，如发现胶泥硬化则应弃去不用。

采用砌筑时，涂抹胶泥应当饱满，并用板压实，第一道胶泥厚度在10~15 mm。第一道胶泥砌筑好12 h后，可进行阴极保护网状阳极敷设。阳极的敷设形式根据相关设计文件确定。阳极受材料规格限制，敷设时采用多块拼接形式，阳极与阳极之间采用钛导电条现场氩弧焊接。阳极网通过塑料钉固定在第一道胶泥面上。

采用整体浇注时应将阳极网先敷设好。阳极敷设形式与连接方式参照上述。阳极应通过绝缘胶钉或其他绝缘骨架支撑在烟囱基材表面，与烟囱基材表面距离不小于10 mm，为防止阳极网浇注或振捣时变形造成与烟囱钢内壁或钢筋短路，应布置一定数量的绝缘支撑件，具体数量按设计文件规定操作。整个浇筑层厚度应不小于20 mm。

砌筑或浇注时应预留电气安装接口，并埋设好参比电极。阳极的接入点可选在烟囱上端出口处，阳极用钛导电片焊接出保护层并通过电缆引出，接头部分应做耐蚀耐热加强处理，电缆采用耐酸耐高温电缆。每个烟囱应至少选择4个阳极接出点增加电气连接的可靠性。参比电极应注意埋设在阳极靠钢内筒基材近的一侧，并通过电缆引出，参比电极尾线电缆亦应采用耐酸耐高温电缆。阳极和参比电极电缆由烟囱上出口引出，通过接线箱在烟囱外汇接，并最终引致直流电源处。阴极和测量接地点通过不锈钢导电片焊接在钢内筒的外壁上，混凝土筒外侧的钢筋上。烟囱的阴极和测量接地根据烟囱的高度不同选在3~4个点为宜，为保证电气连接性良好，混凝土筒应适当增加阴极点的个数。阴极和测量接地通过电缆直接引致直流电源。直流电源采用恒电流设计，并可采集参比电极电位的大小。

砌筑或浇注完工后应对耐酸胶泥 (浇注料) 进行干燥养护，严防水分进入。若自然固化，室温在10~20 ℃，需两周左右，室温在20~30 ℃，需7 d左右，若低于10 ℃，应加热养护。注意耐酸胶泥养护结束后还应用40%~50%的硫酸或专用处理液进行处理，每隔4 h处理一次，处理4次即可。

施工完成后，将阴极保护系统投入运行，为防止电流过大出现析氢[4]，应严格控制电流大小，一般满

足断电长时间后 (24 h或更长) 的参比电位衰减至少为100 mV即可。

3.3 技术对比与经济性分析

结合阴极保护技术后，不但能有效克服耐酸胶泥产品的弱点，在经济性上也有较大优势，其技术优势见表1。其经济性优势见表2。

4 实验验证

4.1 实验方法

试样为 ϕ 400 mm×450 mm 的Q235钢筒 (2只，对照组)、KPI钾水胶泥、15%硫酸、MMO网状辅助阳极、直流电源，饱和甘汞参比电极。在室温条件、湿度60%左右。

钢筒的胶泥和阴极保护施工见3.2节应用说明，胶泥层厚度20 mm。为了加速试验，在钢筒内壁钻直径3 mm、深度15 mm的小孔，钢筒内装液高200 mm的15%硫酸。施加阴极保护的钢筒阳极网埋设深度10 mm，覆盖率50%，恒流电源正极接阳极，负极接钢筒，饱和甘汞电极悬吊在钢筒内壁，用万用表电压档检测电位。钢筒的表面积为0.3 m^2，按胶泥渗水率5% (实际初期不足0.1%)，稀硫酸裸钢阴极保护保护电流密度为1200 mA/m^2，故试验取保护电流密度60 mA/m^2，阴极保护钢筒持续通以18 mA的电流。

4.2 实验结果分析

(1) 施加阴极保护的钢筒的电位由稳定时自腐蚀电位−520 mV (对于饱和甘汞电极，下同) 极化到

表1 ACCP法与传统耐酸胶泥防腐法相比的技术优势

传统耐酸胶泥存在的问题	联合保护法的改良
温度冲击产生裂缝	对钢筋或钢内筒的保护不再依赖胶泥的隔绝作用, 而主要依靠阴极保护实现
胶泥不致密，抗渗性不好	同上，阴极保护作为主要保护手段，且采用改良的耐酸层, 抗渗性能优异
高载荷风险	施加了阴极保护，可以减小胶泥厚度，由原来的80~100 mm缩减为20 mm左右, 载荷变为原来的1/3
耐腐性及毒性	改良的耐酸材料, 耐蚀性优异, 且无毒, 对施工人员安全
其他	阴极保护的阳极埋设在胶泥中，硫酸根离子吸附在阳极附近, 减少了混凝土基础中硫铝酸钙的形成, 从而减弱了膨胀腐蚀. 同时阴极保护能改善混凝土基础的pH值, 抑制了分解性腐蚀
不可监测	借助阴极保护系统的参比电极及多功能探头, 可实时监测烟囱混凝土的pH值,离子浓度，碳化深度和钢筋的保护电位, 定量判断烟囱目前的腐蚀状态, 避免了烟囱的被动修复和因监测不及时导致结构损坏风险

表2 ACCP法与其他烟囱防腐法的技术经济性比较[5]

防腐方案	内筒类	涂料涂层类	贴衬砖类	耐酸层类	ACCP法
主要类型	Ti、钛复合钢、哈氏合金钢、FRP玻璃钢	OM涂料、聚脲涂料、VP无机喷涂材料、VEGF鳞片胶泥、RHF特种材料等	泡沫玻璃砖、泡沫玻化陶瓷砖(进口与国产)	水玻璃类耐酸胶泥、轻质耐酸浇注料	耐酸层与阴极保护
维修周期	20 a以上	2~5a	5~10 a	2~5 a	10 a以上
施工难度	容易	一般	难	难	难
施工总量	小	中	极大	中	大
材料费	极高	进口很高; 国产较低	进口很高; 国产较低	极低	低
施工费用	一般	一般	高	一般	较高
总费用	3500万	进口2000万; 国产1200万	进口3000万; 国产2000万	1000万	1500万
运行维护费用	无	高	较低	一般	一般
性价比	低	进口低; 国产一般	进口低; 国产一般	一般	高

-950 mV，极化值大于200 mV，符合GB/T 28721大气钢筋混凝土阴极保护的国家标准；

(2) 持续通电一周后，施加阴极保护的钢筒电位稳定在-950 mV，理论评估此状态下无腐蚀发生；未施加阴极保护钢筒电位仅稳定在-530 mV左右，此时该钢筒已由钝化区向活化区偏移，存在腐蚀，且腐蚀有加剧倾向；

(3) 持续通电一月后，目测观察未加阴极保护的钢筒大气区和全浸区均出现腐蚀，腐蚀产物膨胀导致胶泥层沿加速孔开裂。施加阴极保护的钢筒效果良好。

5 结论

(1) ACCP法可以抑制湿法脱硫烟囱正常工况条件下的腐蚀，尤其对湿烟囱的钢结构，能够起到保护作用。

(2) ACCP法结合了耐酸层材料和阴极保护防腐法的优点，同时克服了传统耐酸胶泥湿烟囱防腐法的缺陷，扩大了耐酸胶泥的防腐适用范围。

(3) ACCP法具有一定的工程应用前景，但还需要对施工工艺、材料应用等进行优化和精细化设计，尤其是对耐酸层材料的选择和施工进行优化。

(4) ACCP法技术经济性较好，其工程估算总价仅次于使用玻璃鳞片涂料类防腐方案，但其理论使用寿命高于涂料等防腐方案。

参考文献

[1] 刘爽, 林斌. 湿法脱硫烟囱的阴极保护系统 [P]. 中国专利 0201899.X, 2012

[2] 中国大唐集团科技工程有限公司. 火电厂脱硫烟囱防腐技术 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2010

[3] 张爽. 镍基及钛合金在湿法脱硫钢烟囱防腐中的应用 [J]. 电力建设, 2005, 26(9): 62

[4] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008

[5] 白峰军. 密实型钠水玻璃耐酸耐热混凝土在烟囱钢内筒防腐中的应用 [J]. 武汉大学学报 (工学版), 2006, 36 (增刊): 223